

T S1/7

1/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012625294

WPI Acc No: 1999-431398/199937

**Production of caprolactam-blocked, urethane group-containing isophorone-diisocyanate, useful in heat-cured polyurethane coating powder**

Patent Assignee: GRAS R (GRAS-I); WOLF E (WOLF-I)

Inventor: GRAS R; WOLF E

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19804281	A1	19990805	DE 1004281	A	19980204	199937 B

Priority Applications (No Type Date): DE 1004281 A 19980204

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 19804281	A1		8	C08G-018/80	

Abstract (Basic):DE 19804281A1

NOVELTY - In a process for the production of an epsilon-caprolactam-blocked, urethane group-containing isophorone diisocyanate (IPDI), the IPDI used for urethane formation has a chlorine content of less than 10 ppm.

USE - For the production of heat-curable polyurethane coating powders (claimed).

ADVANTAGE - The isophorone diisocyanate (IPDI) normally used for making hardener components for polyurethane (PUR) coating powders contains approximately 200 ppm chlorine. PUR powders containing hardeners made from IPDI with less than 10 ppm chlorine can be hardened at about 10degreesC below the normal temperature and show little or no tendency to yellowing if over baked.

pp; 8 DwgNo 0/0

Derwent Class: A25; A28; A60; A82; E12; E13; E14; E32; G02

International Patent Class (Main): C08G-018/80

International Patent Class (Additional): C08G-018/32; C08G-018/78;

C09D-175/04

?

18 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12

Offenlegungsschrift

10

DE 198 04 281 A 1

51

Int. Cl.<sup>6</sup>:

C 08 G 18/80

C 08 G 18/78

C 08 G 18/32

C 09 D 175/04

- 21 Aktenzeichen: 198 04 281.7  
22 Anmeldetag: 4. 2. 98  
43 Offenlegungstag: 5. 8. 99

DE 198 04 281 A 1

71

Anmelder:

Gras, Rainer, Dipl.-Chem. Dr., 44879 Bochum, DE;  
Wolf, Elmar, Dipl.-Chem. Dr., 45661  
Recklinghausen, DE

72

Erfinder:

gleich Anmelder

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54

Verfahren zur Herstellung eines blockierten Lackpolyisocyanats und dessen Verwendung

57

Verfahren zur Herstellung eines  $\epsilon$ -Caprolactam-blo-  
kierten, Urethangruppen enthaltenden Isophorondiiso-  
cyanats,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das zur Urethanbildung eingesetzte Isophorondiiso-  
cyanat weniger als 10 ppm Chlor enthält.

DE 198 04 281 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Lackpolyisocyanats auf Basis eines  $\epsilon$ -Caprolactam-blockierten, Urethangruppen enthaltenden 1-Isocyanato-3.5.5-trimethyl-3-isocyanatomethylcyclohexans (Isophorondiisocyanat, abgekürzt IPDI). Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung dieses Lackpolyisocyanats als Härter (Vernetzer) für Polyurethan(PUR)-Pulverlacke.

Hitzehärtbare pulverförmige Massen, die man durch Reaktion eines hydroxylgruppenhaltigen Harzes mit einem maskierten Polyisocyanat erhält, gehören zum Stand der Technik und werden weit verbreitet angewandt. Von den maskierten Polyisocyanaten haben sich als PUR-Pulverhärter  $\epsilon$ -Caprolactam-blockierte Isophorondiisocyanataddukte durchgesetzt. Die mit diesen Härtern hergestellten PUR-Pulver nehmen infolge ihrer überlegenen Witterungs- und Wärmefarbstabilität eine hervorragende Stellung ein.

So werden in der DE-PS 21 05 777 als Härter von PUR-Pulvern wegen einer Reihe von Vorteilen insbesondere  $\epsilon$ -Caprolactam-blockierte Addukte des Isophorondiisocyanats und Di- bzw. Triolen genannt.

In der DE-PS 25 42 191 werden blockierte Polyisocyanate aus IPDI,  $\epsilon$ -Caprolactam und einem Polyol, das ein Gemisch aus einem Diol und Triol ist, beansprucht sowie deren Verwendung zur Herstellung (in Kombination mit einem Hydroxylgruppen enthaltenden Polymeren) von in der Hitze härtbaren pulverförmigen Überzugsmassen.

In der DE-PS 30 04 876 werden blockierte Polyisocyanate beansprucht, die aus  $\epsilon$ -Caprolactam-blockierten Addukten des IPDI und Polyolen bestehen, wobei die Addukte pro OH-Äquivalent 3,3 bis 8 NCO-Äquivalente enthalten. Mit diesen blockierten IPDI-Addukten werden PUR-Pulverlacke hergestellt.

Aus diesen mit  $\epsilon$ -Caprolactam blockierten IPDI-Addukten werden beim Einbrennen mit geeigneten Hydroxylverbindungen Lacke erhalten, die sich bei leichter Handhabbarkeit durch guten Verlauf, hohe Härte und Elastizität sowie gute Chemikalienbeständigkeit auszeichnen. Ein Nachteil dieser PUR-Pulverlacke ist jedoch die Einbrenntemperatur von ca. 190–210°C.

Das bei der Herstellung der Härterkomponente dieser PUR-Pulver eingesetzte IPDI enthält herstellungsbedingt ca. 200 ppm Chlor. Überraschenderweise wurde gefunden, daß die PUR-Pulver gemäß der Lehre der DE-PSS 21 05 777, 25 42 191, 30 04 876 bei um ca. 10°C tieferen Temperaturen aushärten, wenn die Härterkomponente aus einem IPDI, das praktisch chlorfrei ist, hergestellt wurde. Darüber hinaus wird bei diesen Pulvern, deren Härterkomponente auf einem chlorfreien IPDI basiert, die Vergilbungsanfälligkeit beim Überbrennen während des Aushärtungsprozesses nahezu vollständig beseitigt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung eines  $\epsilon$ -Caprolactam-blockierten, Urethangruppen enthaltenden Isophorondiisocyanats, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Urethanbildung eingesetzte Isophorondiisocyanat weniger als 10 ppm Chlor enthält.

Die Herstellung eines solchen IPDI wird in den DE-OSS 38 28 033, 42 14 236 sowie 42 31 417 beschrieben.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in einer ersten Stufe das chlorfreie IPDI mit dem Polyol umgesetzt. Hierbei wird zu dem bei 100 bis 120°C vorgelegten – chlorfreien – IPDI das Polyol unter intensivem Rühren innerhalb von 2 bis 3 Stunden unter Stickstoff und Ausschluß von Feuchtigkeit so zudosiert, daß pro OH-Äquivalent des Polyols mindestens 2, maximal 8, vorzugsweise 4 bis 6 Äquivalente NCO des IPDI zur Reaktion kommen.

Um die Reaktion zu beschleunigen, kann man einen konventionellen Urethanisierungskatalysator hinzugeben, z. B. Organozinnverbindungen wie auch bestimmte tertiäre Amine, wie Triethylendiamin, und zwar in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,15 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch.

In der zweiten Stufe werden dann die NCO-Gruppen mit  $\epsilon$ -Caprolactam blockiert. Zu Durchführung der Blockierungsreaktion wird im allgemeinen die Isocyanatkomponente, das urethanisierte chlorfreie IPDI, vorgelegt und  $\epsilon$ -Caprolactam zugegeben. Die Reaktion kann in Substanz oder auch in Gegenwart geeigneter (inert)er Lösemittel durchgeführt werden. Bevorzugt wird jedoch in Substanz gearbeitet. Dabei wird zu dem Polyol-IPDI-Addukt bei ca. 100 bis 130°C  $\epsilon$ -Caprolactam portionsweise so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 140°C steigt. Nach Beendigung der  $\epsilon$ -Caprolactamzugabe wird die Reaktionsmischung zur Vervollständigung der Umsetzung nun etwa 1 h bei 130°C erhitzt. Das  $\epsilon$ -Caprolactam wird in solchen Mengen zugegeben, daß auf 1 NCO-Äquivalent des urethanisierten IPDI 0,7 bis 1,1 mol  $\epsilon$ -Caprolactam, bevorzugt 1 mol, zur Reaktion kommen.

Als Polyole für die Umsetzung mit dem chlorfreien IPDI in der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Polyole, wie Ethylenglykol, Propandiol-1.3, Butandiol-1.4, Pentandiol-1.5, 3-Methyl-pentandiol-1.5, Hexandiol-1.6, 2.2.4(2.4.4)-Trimethylhexandiol-1.6, 1.4-Di(hydroxymethyl)-cyclohexan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Diethanolmethylamin, Neopentylglykol, Triethanolamin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Glycerin, Pentaerythrit.

Eine vorteilhafte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die  $\epsilon$ -Caprolactam blockierten IPDI-Addukte in umgekehrter Reihenfolge hergestellt werden, d. h. in der ersten Stufe partielle Umsetzung des chlorfreien IPDI mit  $\epsilon$ -Caprolactam und in der zweiten Stufe Umsetzung mit dem Polyol.

Mit den erfindungsgemäß hergestellten Verfahrensprodukten lassen sich in Verbindung mit der Polyolkomponente überbrennbare, witterungsbeständige PUR Pulverlacke herstellen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist der die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Lackpolyisocyanate zur Herstellung von PUR-Pulverlacken.

Als Reaktionspartner für PUR-Pulverlacke und kommen Verbindungen in Frage, die solche funktionellen Gruppen tragen, die sich mit Isocyanatgruppen während des Härtungsprozesses in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit umsetzen, z. B. Hydroxyl-, Carboxyl-, Mercapto-, Amino-, Urethan- und (Thio)-Harnstoffgruppen. Als Polymere können Polymerisate, Polykondensate und Polyadditionsverbindungen eingesetzt werden.

Bevorzugte Komponenten sind in erster Linie Polyether, Polythioether, Polyacetale, Polyesteramide, Epoxidharze mit Hydroxylgruppen im Molekül, Aminoplaste und ihre Modifizierungsprodukte mit polyfunktionellen Alkoholen, Polyazomethine, Polyurethane, Polysulfonamide, Melaminabkömmlinge, Celluloseester und -ether, teilweise verseifte Homo- und Copolymerisate von Vinylestern, insbesondere aber Polyester- und Acrylatharze.

Die einzusetzenden hydroxylgruppenhaltigen Polyester haben zweckmäßigerweise eine OH-Funktionalität von 2,5

bis 5, bevorzugt von 3 bis 4,2, ein mittleres Molekulargewicht von 1 800 bis 5 000, bevorzugt von 2 300 bis 4 500, eine OH-Zahl von 25 bis 120 mg KOH/g, bevorzugt von 30 bis 100 mg KOH/g, eine Viskosität bei 160°C von < 80 000 mPa · s, bevorzugt von < 60 000 mPa · s, besonders bevorzugt von < 40 000 mPa · s, und einen Schmelzpunkt von  $\geq 70^{\circ}\text{C}$  bis  $\leq 120^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt von  $\geq 75$  bis  $\leq 100^{\circ}\text{C}$ .

Die Polyester können auf an sich bekannte Weise durch Kondensation in einer Inertgasatmosphäre bei Temperaturen von 100 bis 260°C, vorzugsweise von 130 bis 220°C, in der Schmelze oder in azeotroper Fahrweise gewonnen werden, wie es z. B. in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. 14/2, 1-5, 21-23, 40-44, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963 oder bei C.R. Martens, Alkyl Resins, 51-59, Reinhold Plastics Appl., Series, Reinhold Publishing Comp., New York, 1961, beschrieben ist.

Das Mischungsverhältnis von hydroxylgruppenhaltigen Polymeren und  $\epsilon$ -Caprolactamblockierter Isocyanatkomponente wird in der Regel so gewählt, daß auf eine OH-Gruppe 0,6 bis 1,2, bevorzugt 0,8 bis 1,1, ganz besonders bevorzugt 1,0 blockierte NCO-Gruppen entfallen.

Die  $\epsilon$ -Caprolactam-blockierte Isocyanatkomponente wird für die Herstellung von PUR-Pulverlacken mit dem geeigneten hydroxylgruppenhaltigen Polymeren und ggf. Katalysatoren, Pigmenten, Füllstoffen und Verlaufsmitteln, z. B. Siliconöl und flüssigen Acrylatharzen, gemischt und in der Schmelze homogenisiert. Dies kann in geeigneten Apparaten, z. B. in beheizbaren Knetern, vorzugsweise aber durch Extrudieren erfolgen, wobei Temperaturgrenzen von 130 bis 140°C nicht überschritten werden sollten. Die extrudierte homogenisierte Masse wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur und nach geeigneter Zerkleinerung zum sprühfertigen Pulver vermahlen. Das Auftragen des sprühfertigen Pulvers auf geeignete Substrate kann nach den bekannten Verfahren, z. B. elektrostatisches Pulversprühen, Wirbelsintern oder elektrostatisches Wirbelsintern erfolgen. Nach dem Pulverauftrag werden die beschichteten Werkstücke zur Aushärtung 60 bis 10 Minuten auf eine Temperatur von 160 bis 210°C, vorzugsweise 30 bis 10 Minuten bei 170 bis 200°C erhitzt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden nach folgendem Verfahren hergestellt:

#### A. Blockierte Isocyanataddukte

Zu dem bei 100 bis 120°C vorgelegten chlorfreien Isophorondiisocyanat wurde die Polyolkomponente unter intensivem Rühren so zugegeben, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 130°C stieg. Nach beendeter Polyolzugabe wurde das Reaktionsgemisch noch ca. 1 bis 2 Stunden bei 100 bis 120°C erhitzt.

Anschließend wurde bei 120°C  $\epsilon$ -Caprolactam portionsweise zugegeben. Auch hier sollte die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 130°C ansteigen. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde nach beendeter  $\epsilon$ -Caprolactamzugabe das Reaktionsgemisch noch ca. 2 bis 3 Stunden erhitzt.

Die Herstellung des blockierten Polyisocyanats kann auch so erfolgen, daß zuerst die Reaktion des IPDI mit dem  $\epsilon$ -Caprolactam erfolgt und anschließend die Umsetzung dieses teilweise verkappten IPDI-Gemisches mit der Polyolverbindung.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung, die chemischen und physikalischen Kenndaten blockierter Isocyanataddukte auf Basis von IPDI und Polyolen.

Tabelle 1

#### Zusammensetzung des verkappten Polyisocyanats

Beispiel	Polyol	IPDI (chlorfrei) mol	$\epsilon$ -Caprolactam mol	block. NCO-Gehalt %	Schmelzbereich °C	DTA °)
A..	1 Mol					°C
1	Ethylenglykol	4	6	15,48	70-80	35-46
2	Ethylenglykol	5	8	16,12	66-72	32-43
3	Diethylenglykol	2	2	10,50	78-83	38-45
4	Diethylenglykol	3	4	13,83	73-78	35-44
5	Diethylenglykol	4	6	15,07	65-70	32-42
6	Trimethylolpropan	3	3	11,06	112-118	52-74
7	Trimethylolpropan	5	7	14,51	92-98	39-63

Bei- spiel A..	Polyol 1 Mol	IPDI (chlor- frei) mol	$\epsilon$ -Capro- lactam mol	block NCO- Gehalt %	Schmelz- bereich °C	DTA °) °C
8	Trimethylolpropan	6	9	15,22	81-86	36-50
9	Triethanolamin	5	7	14,34	85-89	37-58
10	Triethanolamin	6	9	15,12	78-82	31-54
11	3(4),8(9)-Dihydroxy- methyltricyclo- [5.2.1.0 <sup>2.6</sup> ]-decan	4	6	14,30	74-81	47-66
12	1,4-Dimethylol- cyclohexan	4	6	14,73	72-80	46-59
13	Hydroxypivalinsäure- neopentylglykolester	4	6	14,23	68-75	36-48
14	1-Hydroxy-3-amino- methyl-3,5,5-trimethyl- cyclohexan	6	10	15,95	68-70	38-48
15	Pentaerythrit	8,55	13,1	15,66	80-88	38-53
16	Pentaerythrit	13,3	22,6	16,82	74-78	30-44
17	Trimethylolpropan	3	2	NCO/% frei/block. 4,1   8,2	108-115	50-71
18	Ethylenglykol	4	5	2,7   13,7	67-78	32-44
19	Trimethylolpropan	6	7	3,6   13,0	77-82	34-48
20	1,4-Dimethylol- cyclohexan	4	4,5	4,1   12,2	69-78	43-55

Anmerkung: °) DTA = Glasumwandlungstemperatur;  
bei den Beispielen 1 bis 16 betrug der freie NCO-Gehalt 0,2 bis 0,4 %

B. Polyester

Die folgende Tabelle 2 enthält Beispiele über die zur Formulierung von PUR-Pulverlacken am Markt erhältlichen Polyester.

Tabelle 2

Beispiel	Hersteller Land	Bezeichnung	Chemische und physikalische Kenndaten				
			OH-Zahl [mg KOH/g]	Säurezahl [mg KOH/g]	Schmelz- bereich [°C]	Glasumwandlungs- temperatur [°C]	Viskosität bei 160 °C [mPa·s]
1	Hoechst AG Italien	ALFTALAT AN 739	55 - 60	2 - 4	82 - 90	> 50	24-29 000
2	DSM Niederlande	URALAC P 1460	38 - 41	4 - 4,5	70 - 75	50	40 000

## C. Polyurethan-Pulverlacke

## Allgemeine Herstellungsvorschrift

- 5 Die zerkleinerten Produkte – blockiertes Polyisocyanat (Vernetzer), Polyester, Verlaufsmittel-, ggf. Katalysator-Masterbatch – werden ggf. mit dem Weißpigment in einem Kollergang innig vermischt und anschließend im Extruder bis maximal 130°C homogenisiert. Nach dem Erkalten wird das Extrudat gebrochen und mit einer Stiftmühle auf eine Korngröße < 100 µm gemahlen. Das so hergestellte Pulver wird mit einer elektrostatischen Pulverspritzanlage bei 60 kV auf entfettete, ggf. vorbehandelte Eisenbleche appliziert und in einem Umlufttrockenschrank bei Temperaturen zwischen  
10 189 und 200°C eingebrannt.

## Verlaufsmittel-Masterbatch

- Es werden 10 Gew.-% des Verlaufsmittels – ein handelsübliches Copolymer von Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat  
15 – in dem entsprechenden Polyester in der Schmelze homogenisiert und nach dem Erstarren zerkleinert.

## Katalysator-Masterbatch

- Es werden 5 Gew.-% des Katalysators – Dibutyltinndilaurat (DBTL) – in dem entsprechenden Polyester in der  
20 Schmelze homogenisiert und nach dem Erstarren zerkleinert.

Die Abkürzungen in der folgenden Tabelle bedeuten:

- SD = Schichtdicke in µm  
ET = Tiefung nach Erichsen in mm (DIN 53 156)  
25 GS = Gitterschnittprüfung (DIN 53 151)  
GG 60° ✕ = Messung des Glanzes nach Gardner (ASTM-D 5233)  
Imp.rev. = Impact reverse in g · m

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 3

## Pigmentierte Polyurethan-Pulverlacke

	Beispiel 1	2	3	4	5	6 <sup>a)</sup>	7	8 <sup>b)</sup>	9	10	11	12
<b>Rezeptur</b>												
Vernetzer gem. A	22,5 (1)	30,0 (3)	22,2 (3)	21,3 (6)	23,6 (7)	19,8 (7)	17,1 (7)	14,2 (7)	23,4 (12)	17,4 (13)	24,7 (18)	18,7 (19)
Tabelle 1 Beispiel O												
Polyester gem. B 1	77,5	70,0	—	—	76,4	80,2	—	—	76,6	—	75,3	—
Polyester gem. B 2	—	—	77,8	78,7	—	—	82,9	85,8	—	82,6	—	81,3
<b>Lackdaten</b>												
SD	60-70	65-80	65-75	60-75	70-80	60-70	75-85	65-75	55-70	70-90	60-75	65-80
GG 60° *	86/88	88/90	87/88	89	89/90	90	88/89	87/88	88/90	87/89	88/90	86/88
GS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ET	9,1/9,9	9,3/9,8	> 10	9,5/9,7	> 10	9,7/9,9	> 10	> 10	9,4/9,7	9,2/9,6	> 10	> 10
Imp. rev.	460,8	576	345,6	691,2	806,4	691,2	576	576	691,2	806,4	806,4	806,4
<b>Bemerkungen</b>	Alle Formulierungen enthalten 40 Gew.-% TiO <sub>2</sub> (Weißpigment) sowie je 0,5 Gew.-% Verlaufsmittel und Benzoin; das OH/NCO-Verhältnis beträgt 1 : 1 *) 1 : 0,8; **) 0,1 Gew.-% DBTL Härtungsbedingungen: 200°C/12-15'; 180°C/20-30'											

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines  $\epsilon$ -Caprolactam-blockierten, Urethangruppen enthaltenden Isophorondiisocyanats, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zur Urethanbildung eingesetzte Isophorondiisocyanat weniger als 10 ppm Chlor enthält.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß pro OH-Äquivalent Polyol mindestens 2, maximal 8 NCO-Äquivalente Isophorondiisocyanat mit weniger als 10 ppm Chlor zur Reaktion kommen.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol-1.3, Neopentylglykol oder 1.4-Dimethylolcyclohexan ist.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Trimethanolamin oder Pentaerythrit ist.
5. Verwendung der nach Anspruch 1 bis 4 hergestellten, mit  $\epsilon$ -Caprolactam blockierten Isophorondiisocyanat-Polyol-Addukte zur Herstellung von hitzehärtbaren PUR-Pulverlacken.